

BEST AVAILABLE COPY

Partial Translation of JP 2000-117049

Publication Date: April 25, 2000

Application No.: 1999-219909

Filing Date: August 3, 1999

Applicant: SANDENSYA KK

Applicant: Toshiaki YAMAMOTO

Applicant: Sadayoshi YOU

Applicant: Akira MIZUNO

Inventor: Toshiaki YAMAMOTO

Inventor: Sadayoshi YOU

Inventor: Akira MIZUNO

[0085]

As shown in FIG. 1, a plasma reactor 3 of this example, which is filled with a pellet-shaped dielectric material 32 inside of a vessel, is a barrier type packed bed reactor, and has a central part provided with a wire-shaped discharge wire. The plasma reactor 3 applies voltage set to a prescribed value and AC current set to a prescribed frequency to the discharge wire to generate low-temperature non-equilibrium plasma in a substance circulated to the plasma reactor 3 under an ambient temperature and pressure.

[0086]

As shown in FIG. 1, referring to the plasma reactor 3, the dielectric material 32 having a prescribed pellet shape is housed in a reactor body 31

which is a closed vessel. There is provided a plasma electrode composed by a wire-shaped central electrode 38 provided in the center of the inside the reactor body 31 and a mesh screen-shaped outer electrode 39 provided at the outer periphery of the reactor.

[0087]

The reactor body 31 is made of Pyrex, has a diameter of about 20 mm and a length of about 300 mm, and is formed in a straight tube-like shape. The upper and lower opening parts thereof are closed by bushes 35, 36 made of silicon.

[0088]

Inflow and outflow parts 33, 34 of waste gas are provided in the reactor body 31, and the inflow and outflow parts 33, 34 are respectively connected to connecting members connected to the other apparatus.

[0089]

The pellet-shaped dielectric material 32 is mounted between support plates 40, 41 in the reactor body 31. The support plates 40, 41 are formed by using a porous material such as Teflon. The dielectric material is held in the reactor body 31 by using the support plates 40, 41.

[0090]

The central electrode 38 arranged in the reactor body 31 and the outer electrode 39 provided on the outer periphery of the reactor body 31 are respectively and electrically connected to a power supply part 9.

[0091]

A stainless steel wire is used for the central electrode 38. The lower side of the central electrode 38 is connected to the center of the support

plate 41 provided in the reactor body 31. The upper end thereof passes through the center of the bush 35 closing the upper side opening of the reactor body 31 and is electrically connected to the power supply part 9.

[0092]

The outer periphery of the reactor body 31 is covered with the outer electrode 39 which is made of copper and is formed in a mesh-screen shape. The outer electrode 39 is electrically connected to the power supply part 9 in the same manner as the central electrode 38.

[0093]

Therefore, for example, when current and voltage from an AC power supply of 60 Hz (30 kV, 10 mA) are applied to the central electrode 38 from the power supply part 5, the low-temperature non-equilibrium plasma (ionization gas) can be generated under an ordinary temperature and pressure between the dielectric materials 32 located between the central electrode 38 and the outer electrode 39 and having a comparatively low dielectric constant.

[0094]

The AC current applying the voltage to the electrodes 38, 39 is not limited to 60 Hz described above, and may be set to 1 Hz to 100 MHz depending on conditions.

[0095]

For example, a high electric field is generated at the vicinity between the pellet-shaped dielectric materials 32 by applying the voltage between the central electrode 38 and the outer electrode 39, and active oxygen O is generated from air subjected to plasma excitation, thereby

producing radical having high reactivity.

[0096]

Since the plasma reactor 3 of this example flows waste gas (sample gas) directly between the dielectric materials 32 which is a high electric field area in the vessel, gas molecules or vapor molecules of the waste gas are ionized by applying energy from accelerated electrons. Thereby the molecules become radical having high reactivity, and are dissociated and decomposed by a radical reaction and an ionic reaction. The decomposition reaction proceeds continuously as shown in the above formulae (1) to (6).

[0097]

Next, a waste emission control device 1 provided with the plasma reactor 3 described above will be described.

[0098]

FIG. 2 is a schematic constitution diagram showing the waste emission control device 1.

[0099]

As shown in FIG. 2, the waste emission control device 1 of this Example is provided with a compressor 2, a nitrogen oxides (NO_x) tank 4 for the sample gas, a flow rate regulating valve 5, a chemical reactor 6 provided with a reducing agent solution in the plasma reactor 3, and an analyzing device 7. The devices are connected by a connecting member 8 such as piping.

[0100]

The compressor 2 is connected to an air filter and an air drier 11, and suspended particles contained in air compressed by the compressor 2

are removed by the air filter. Also, moisture is removed by the drier.

[0101]

The compressor 2 is provided with a flow rate control valve 12, which adjusts the flow rate of the air incorporated. Similarly, the nitrogen oxides tank 4 is also provided with a flow rate control valve 13.

[0102]

The flow rates of the air incorporated from the compressor 2 and sample gas made to flow out from the nitrogen oxides tank 4 are respectively controlled with the flow rate control valves 12, 13, and mixed by using the flow rate control valve 5 so that a prescribed concentration may be obtained, then the obtained mixture is circulated to the plasma reactor 3 so that a prescribed flow rate may be obtained.

[0103]

The plasma reactor 3 is provided with a power supply 10 for applying the voltage to the inner electrode 38 and outer electrode 39 described above. In order to measure the voltage applied to the plasma reactor 3 through the electrodes 38, 39, there are provided a high-voltage probe (P6015A, manufactured by Sony Tektronix, Inc.) and an oscilloscope (TDS 380P, manufactured by Sony Tektronix, Inc.) 9, by which the voltage applied to the plasma reactor 3 is measured as Peak-to-peak voltage (V_{p-p}).

[0104]

Referring to the analyzing device 7 used for the analysis of the sample gas passing the plasma reactor 3, a chemiluminescence type NO_x analyzing device is used for the concentration measurement of NO and NO₂ in the sample gas. An infrared spectroscopic analysis meter (IR: PG-235,

VIA-50, manufactured by Horiba, Ltd.) is used for the concentration measurement of CO, CO₂, N₂O and O₂ gas. Ions of NO₂⁻ or NO₃⁻ were measured by an ion chromatograph (Dionex200 i/sp).

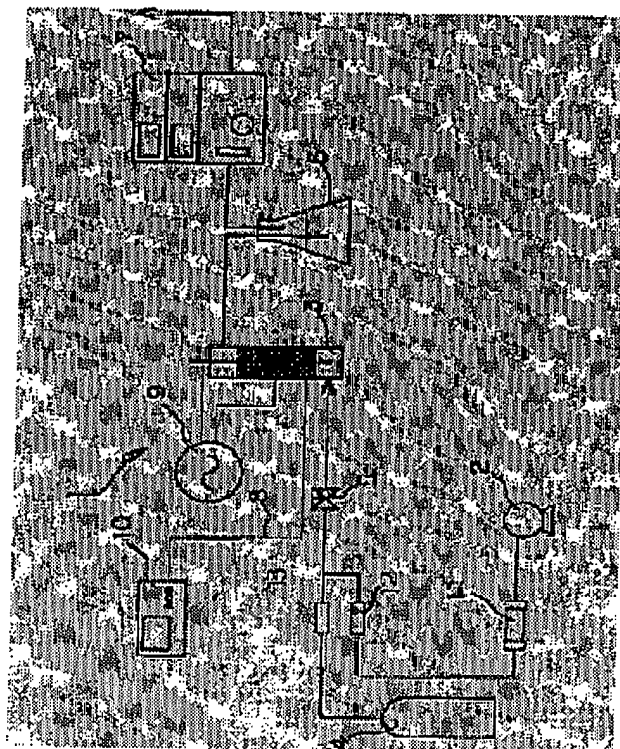
PURIFICATION METHOD AND DEVICE FOR REMOVING NITROGEN OXIDES AND SULFUR OXIDES

Patent number: JP2000117049
Publication date: 2000-04-25
Inventor: YAMAMOTO TOSHIAKI; YOU SADAYOSHI; MIZUNO AKIRA
Applicant: SANDENSHA KK; YAMAMOTO TOSHIAKI; YOU SADAYOSHI; MIZUNO AKIRA
Classification:
- international: B01D53/34; B01D53/56; B01D53/74; B01D53/77;
B01D53/34; B01D53/56; B01D53/74; B01D53/77;
(IPC1-7): B01D53/56; B01D53/34; B01D53/74;
B01D53/77
- european:
Application number: JP19990219909 19990803
Priority number(s): JP19990219909 19990803; JP19980226102 19980810

Report a data error here

Abstract of JP2000117049

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove the nitrogen oxides in the environment and to reduce a by-product at low cost by setting the applied voltage generating plasma wherein NO₂ in gas becomes the maximum as a reference value in the case when the nitrogen oxides is to be removed by forming atmospheric pressure low temp. equilibrium plasma is waste gas. **SOLUTION:** Flow rates of the air incorporated from a compressor 2 and the sample gas made to flow out from a nitrogen oxides tank 4 are controlled respectively with each flow rate control valve 12 and 13 and mixed by using a flow rate regulating valve 5 so that a prescribed concn. may be obtained, then the obtained mixture is circulated to a plasma reactor 3. In such a case, the voltage applied to the plasma reactor 3 from an electrode 10 by interposing inner and outer electrodes is measured with a high voltage probe and an oscilloscope 9. And the concentration of NO and NO₂, etc., in the sample gas are analyzed with an analyzing device 7. When NO in the waste gas is oxidized to NO₂ by the formation of the plasma, the applied voltage forming the plasma is set based on an applied voltage at which NO₂ becomes the maximum value.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-117049
(P2000-117049A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ (参考)
801D 53/56		B01D 53/34	129C
53/74			ZAB
53/34	ZAB		130C
53/77			

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平11-219009	(71) 出願人	599108714 株式会社三電舎 東京都港区浜松町2丁目7番15号
(22) 出願日	平成11年8月3日 (1999.8.3)	(71) 出願人	598107828 山本 俊昭 大阪府堺市大野芝町23番地府大宅舎4-106
(31) 優先権主張番号	特願平10-226102	(71) 出願人	597146840 楊 誠録 東京都港区浜松町2丁目7番15号 株式会 社三電舎内
(32) 優先日	平成10年8月10日 (1998.8.10)	(74) 代理人	100082784 弁護士 森 正澄
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

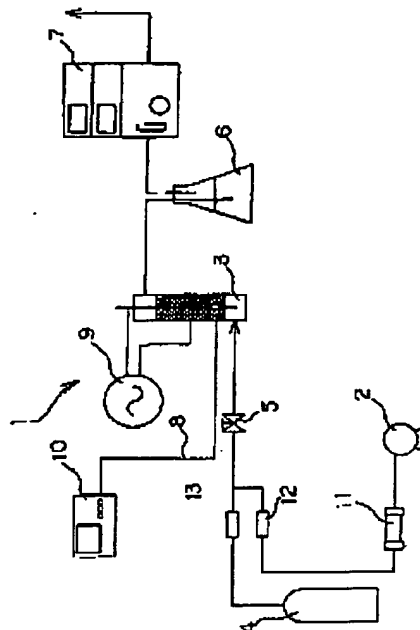
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物・硫黄酸化物の浄化方法及び浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 環境における窒素酸化物・硫黄酸化物を効率よく、かつ、低コストで除去し、副生成物の発生を抑制することの可能な、窒素酸化物・硫黄酸化物の浄化方法及び浄化装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 排ガス中に含まれる窒素酸化物・硫黄酸化物の浄化方法及び浄化装置において、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程を備え、低温非平衡プラズマの生成によって、ガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として印加電圧を設定し、ガス中に含まれるNOを効率的にNO₂に酸化させた後、排ガスを還元剤溶液と反応させる湿式の工程を備え、排ガス中の窒素酸化物・硫黄酸化物を除去する窒素酸化物・硫黄酸化物の浄化方法及び浄化装置である。



(2) 000-117049 (P2000-117049A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成して窒素酸化物を除去するものであって、

前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項2】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成して窒素酸化物を除去するものであって、

前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下となるとともに、酸化生成されるNO₂が最大値となる値を基準値とし、生成される副生成物が所定値以下となる任意の値を設定値として、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項3】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液に反応させる工程を備えたことを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項4】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下となるとともに、酸化生成されるNO₂が最大値となる値を基準値として、生成される副生成物が所定値以下となる任意の値を設定値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液を反応させる工程とを備えたことを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項5】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスと還元剤溶液を反応させる工程を備え、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、前記還元剤溶液を用いた湿式の工程の二段階の工程

によって、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項6】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下となるとともに、酸化生成されるNO₂が最大値となる値を基準値とし、NO₂反応によって生成される副生成物が設定値以下となる任意の値を設定値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる工程を備え、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、前記還元剤溶液を用いた湿式の工程の二段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項7】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマの生成によって、ガス中のNOが酸化されてNO₂となる最大値の値を基準値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスと還元剤溶液を反応させる工程を備え、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記還元剤溶液を用いた工程が組み合わされた半乾式の一段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項8】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマの生成によって、排ガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下となるとともに、酸化生成されるNO₂が最大値となる値を基準値として、更に、NO₂反応によって生成される副生成物が所定値以下となる任意の値を設定値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスと還元剤溶液を反応させる工程を備え、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記還元剤溶液を用いた工程が組み合わされた半乾式の一段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項9】 排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる湿式の工程を備えたことを特徴とす

(3) 000-117049 (P2000-117049A)

る窒素酸化物の浄化方法。

【請求項10】 排ガスに含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスと還元剤溶液を反応させる工程とを備え、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、前記還元剤溶液を用いた湿式の工程の二段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項11】 排ガスに含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程とともに、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる工程を備え、

前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記還元剤溶液を用いた工程が組み合わされた半乾式の二段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項12】 前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程において、電圧を印加して大気圧低温非平衡プラズマを生成する手段として、パルス放電方式、誘導電体ベレット充塞放電方式、無声放電（バリカ放電）、沿面放電、直流放電、又は、これらの結合による方式を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項11いずれか記載の窒素酸化物の浄化方法。

【請求項13】 前記還元剤は、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）及び／又は硫化ナトリウム（ Na_2S ）を用いることを特徴とする前記請求項1乃至12いずれか記載の窒素酸化物の浄化方法。

【請求項14】 排ガスに含まれる窒素酸化物を浄化する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスを還元溶液と反応させる工程を備えたことを特徴とする窒素酸化物の浄化方法。

【請求項15】 前記還元剤は、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）及び／又は硫化ナトリウム（ Na_2S ）を用いることを特徴とする前記請求項14記載の窒素酸化物の浄化方法。

【請求項16】 排ガスに含まれる窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物（ SO_x ）を浄化する排ガスの浄化方法において、

前記浄化方法は、排ガスを還元剤溶液と反応させる工程を備えたことを特徴とする窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物の浄化方法。

【請求項17】 前記還元剤は、水酸化ナトリウム（ NaOH ）を用いることを特徴とする前記請求項16記載の窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物の浄化方法。

【請求項18】 前記還元剤は、水酸化ナトリウム（ NaOH ）並びに亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）及び／又は硫化ナトリウム（ Na_2S ）を用いることを特徴とする前記請求項16記載の窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物の浄化方法。

【請求項19】 排ガスに含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化装置であって、前記浄化装置は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成するリアクタと、前記排ガスを還元剤溶液と反応させるリアクタを備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の処理と、前記還元剤溶液を用いた湿式の処理の二段階の処理手段を用いて、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物の浄化装置。

【請求項20】 排ガスに含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化装置であって、前記浄化装置は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成するリアクタを有し、前記リアクタ内部に、大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる手段を備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する処理と、前記還元剤溶液を用いた処理を組み合わせた手段を用いたことを特徴とする窒素酸化物の浄化装置。

【請求項21】 排ガスに含まれる窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物を除去する窒素酸化物及び硫黄酸化物の浄化装置であって、前記浄化装置は、排ガスを還元剤溶液と反応させるリアクタを備え、前記還元剤溶液を用いた湿式の処理手段を用いて、排ガス中の窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物を除去することを特徴とする窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物の浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガスの処理方法及びその処理装置に関し、大気圧低温非平衡プラズマ（以下、「低温非平衡プラズマ」という。）を用いた乾式の処理、還元剤溶液を用いた湿式の処理の二段階の処理により、又は、前記乾式の処理及び湿式の処理を組み合わせた処理により、排ガス中の反応副生成物（ N_2O 、 HNO_2 、 HNO_3 、 NO_3^- 、 CO ）を抑制し、かつ、経済的に除去する窒素酸化物の浄化方法及び浄化装置である。

【0002】

【従来の技術】一般に、発電所や、ディーゼルエンジン等に代表されるエネルギーの供給及びこれらのエネルギーの消費に伴って一酸化窒素（ NO ）や、二酸化窒素（ NO_2 ）等の窒素酸化物が排出される。環境中に排出された窒素酸化物は、光化学スモッグ等の原因となり、大都市での環境問題の重要課題として、その対策が検討されている。また、一酸化二窒素（ N_2O ）は、近年間

:(4) 000-117049 (P2000-117049A)

題となっている地球温暖化ガスの原因としても注目されている。

【0003】窒素酸化物を低減させる方法として、燃焼方式、触媒方式、選択触媒還元方式（SCR）、アンモニア噴射方式、また、近年においては、前記触媒方式や、非熱プラズマ、電子ビーム等の技術を結合して、窒素酸化物を低減させる方法や、その他前記方式とアンモニア、過酸化水素及び塩化カルシウム等の化学物質や触媒等を用いた方式との結合により、窒素酸化物を低減する方法が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記従来の方法では、窒素酸化物の除去効率を高くするためには、多大なコストがかかるという問題があった。

【0005】図11は、従来の窒素酸化物浄化方法により、NOx濃度が500ppm～1000ppm程度の環境中の窒素酸化物1トンを各浄化効率で除去するためにかかったコストを示す。

【0006】図11に示すように、従来商業化されている技術によって環境中の窒素酸化物を除去しようとするには、例えば、SCR（図11中、直線で示す。）を用いた場合、80%～85%の窒素酸化物浄化効率で、環境中の窒素酸化物1トンを除去するために年間かかるコストは、約150万～160万円（約12,000ドル）であり、高額のコストがかかっていることがわかる。

【0007】例えば、SCRを用いた場合、前記高額のコストをかけても、環境中の窒素酸化物除去率は、80%～85%程度である。

【0008】また、低温非平衡プラズマ等を用いて環境中の窒素酸化物を除去した場合、70eV～780eVの多大な電力が消費され、前記SCRと同様に高額のコストがかかるという問題がある。

【0009】その他、低温非平衡プラズマを用いた従来方式においては、環境中の窒素酸化物を分解除去するために、反応過程において、一酸化二窒素（N₂O）や、硝酸イオン（NO₃⁻）、亜硝酸（HNO₂）、及び硝酸（HNO₃）等の副生成物が大量に生産されてしまい、これらの副生成物の除去がなされていないという問題があった。これらの副生成物を酸化・還元により浄化するためには、更なるコストの高騰につながるという問題があった。

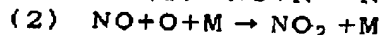
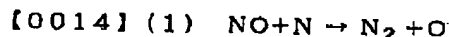
【0010】そこで、本発明は、低温非平衡プラズマの生成による乾式の工程及び／又は強力な還元剤溶液を用いる湿式の工程を用いて、低コストで、環境中の窒素酸化物を効率的に除去し、窒素酸化物除去工程において、生成される副生成物の大幅な制限が可能となる窒素酸化物・硫黄酸化物の浄化方法及びその浄化装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本願第1請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成して窒素酸化物を除去するものであって、前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定する窒素酸化物の浄化方法である。

【0012】排ガスに低温非平衡プラズマを生成すると、低温非平衡プラズマの放電により、ガス中の、窒素N₂や酸素O₂が、電離し、励起されて、活性窒素Nや、活性酸素Oとなる。また、水分存在下においては、水分子がOHラジカルとなり、これらの分子の励起により、NOxの解離が始まる。

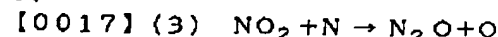
【0013】すなわち、NOxのうち、一部の一酸化窒素NOは、活性窒素Nにより、温度に影響されることなく、N₂に還元される。しかし、このN₂への還元は、排ガス中に含まれるNOのごく一部であり、大部分は活性酸素Oによって酸化されて二酸化窒素NO₂へと酸化される。これらのことは、以下の式で表すことができる。



ここで、Mは、第三体物質を表しており、この第三体物質Mは、反応で得られた過剰エネルギーを吸収し、反応を効果的に進める物質であり、空気中では、窒素や酸素を示している。

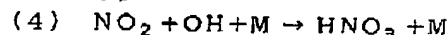
【0015】前記（2）式に示すように、排ガス中に含まれるNOは、低温非平衡プラズマの生成により、そのほとんどすべてが、NO₂に酸化される。NO₂量が最大値となる低温非平衡プラズマを生成するための印加電圧は、従来のプラズマ法で用いられていた印加電圧よりも、大幅に低い値となる。

【0016】これよりも、高い電圧を印加すると、生成されたNO₂は、活性窒素の影響により、更に、反応が進み、次式（3）に表すように、N₂Oに還元される。このN₂Oは近年、地球温暖化ガスとして注目されている。

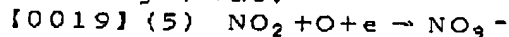


更に、水分存在下において、NO₂の一部は、前記第三体物質M及びOHラジカルの影響により、次式（4）に表すように、硝酸（HNO₃）に酸化される。

【0018】



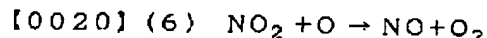
また、水分が存在しない場合は、NO₂の一部は、空気中の活性酸素Oにより、次式（5）に表すように、硝酸イオン（NO₃⁻）となる。



また、同時に、NO₂の一部は、空気中の活性酸素Oに

(5) 000-117049 (P2000-117049A)

より、次式(6)に表すように、再び、NOに還元される。



このように、空气中に存在する活性酸素及び活性窒素によって、NOxの酸化・還元サイクルが影響を受けて、NO及びNO₂が酸化・還元されている。また、この窒素酸化物の酸化・還元サイクル中に、前記副生成物(N₂O, HNO₂, NO₃⁻等)が生成される。このため、窒素酸化物の完全な除去には、限界があることがわかる。副生成物のうち、HNO₃及びNO₃⁻の除去は容易であるが、地球温暖化ガスとして、近年注目されているN₂Oガスの除去は困難であることが知られている。

[0021] 低温非平衡プラズマの生成により、排ガス中のNOはNO₂に酸化されるが、高電圧を印加して、更に反応が進むと、前記NO₂が酸化・還元されて、前記副生成物が生成される。

[0022] 本発明は、低温非平衡プラズマの生成により、前記(2)式にしたがって排ガス中のNOがNO₂に酸化される場合に、NO₂量が最も大きくなる印加電圧を基準値として、低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定し、NO₂の反応を抑制して、NO₂反応の促進による副生成物の発生を低減し、窒素酸化物に含まれるNOを最大最近傍のNO₂に酸化することが可能となる。

[0023] 酸化されたNO₂は、還元剤溶液を用いて、排ガス中から比較的容易に除去されるため、排ガス中の窒素酸化物から生成されるNO₂量が最大値となる電圧を基準値として印加電圧を設定し、従来のプラズマ法による印加電圧よりも大幅な低電圧(又は、大幅な低電力)で、NOがNO₂に酸化されるので、エネルギー消費を削減して、コスト低減を図ることができる。

[0024] また、NO₂が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定するため、NO₂の反応がさらに進んで生成される副生成物の生成量を抑制することができ、除去の困難な副生成物の発生を低減して、効率的な窒素酸化物の浄化方法を提供することが可能となる。

[0025] このように、NO₂量が最大値となる電圧を基準値として、低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定し、ガス中に含まれるNOをNO₂に酸化させた後、還元剤でNO₂を処理するので、プラズマ法のみを用いた場合や、SCR等の従来方法よりも効率的にNOxを除去することができる。

[0026] 本願第2請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成して窒素酸化物を除去するものであって、前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下となるとともに、酸化生成されるNO₂が最大値

となる値を基準値とし、生成される副生成物が所定値以下となる任意の値を設定値として、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定する窒素酸化物の浄化方法である。

[0027] このように、本発明は、ガス中のNOが所定値以下となり、NOが酸化により生成するNO₂が最大値となるとともに、NO₂の反応が更に進んで、生成される副生成物の量が所定値以下となる値を基準値として印加電圧を設定する。

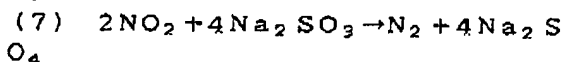
[0028] したがって、本発明の方法によれば、NO₂の反応が更に進んで生成される副生成物の量が所定値以下となる値を基準値として設定するため、副生成物の発生を抑制し、排ガス中の窒素酸化物を除去の容易なNO₂とし、更に、このNO₂生成量が最大値となる必要な電圧は、従来のプラズマ法を用いた場合よりも低い電圧となるため、消費エネルギーを削減して大幅なコストの低減を図ることができる。

[0029] 本願第3請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液に反応させる工程を備えた窒素酸化物の浄化方法である。

[0030] このように、排ガス中のNOの酸化により生成するNO₂が最大値となる値を基準値として印加電圧を設定し、排ガスに低温非平衡プラズマを生成して、NO₂の反応が更に進んで副生成物を生成しないように抑制している。

[0031] また、低温非平衡プラズマの生成により、排ガス中のNOを効率的にNO₂を酸化するとともに、後の工程で最大量のNO₂が含まれる排ガスを還元剤溶液と反応させる湿式の工程(還元剤を用いるケミカルプロセス)を用いて、排ガス中に含まれる窒素酸化物を効率的に除去している。

[0032] すなわち、排ガスに低温非平衡プラズマを生成することによって酸化されたNO₂は、例えば、亜硫酸ナトリウム等の還元剤溶液と、以下の(7)式に示すように反応し、NO₂は、N₂及びNa₂SO₄を生じる。



N₂は、空気構成成分として知られているように無害であり、また、Na₂SO₄は、無害であり、かつ、容易に水に溶解するため、除去が容易となる。

[0033] 従って、環境への影響が少なく、かつ、低コストで、排ガス中の窒素酸化物の100%近い高い効率の除去が可能となる。

[0034] 本願第4請求項に記載した発明は、排ガス

(6) 000-117049 (P2000-117049A)

中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下となるとともに、酸化生成されるNO₂が最大値となる値を基準値とし、生成される副生成物が所定値以下となる任意の値を設定値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスに還元剤溶液を反応させる工程とを備えた窒素酸化物の浄化方法である。

【0035】このように、排ガス中のNOを所定値以下とし、酸化生成されたNO₂量が最大値とする値を基準値とし、かつ、反応中に生成される副生成物を所定値以下とする任意の値を印加電圧の設定値とすると、副生成物の生成を所定値以下に抑制して、排ガス中に含まれるNOを低電圧で効率的にNO₂に酸化し、その後、NO₂が最大限度含まれる排ガスと還元剤溶液を反応させて、この還元剤溶液の作用によって、排ガス中に含まれる窒素酸化物を効率よく除去することが可能となる。

【0036】本願第5請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマの生成により排ガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスに還元剤溶液を反応させる工程を備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式工程と、前記還元剤溶液を用いた湿式工程の二段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法である。

【0037】このように、排ガス中のNOが酸化されて生成されるNO₂が最大値となる印加電圧を基準値として印加電圧を設定して低温非平衡プラズマを生成し、NO₂の反応がさらに進んで、副生成物の生成を抑制して、排ガス中のNOを効率的にNO₂に酸化させるとともに、低温非平衡プラズマを生成する工程後の最大量のNO₂が含まれるガスを、還元剤溶液と反応させる二段階の工程を用いたことにより、排ガス中に含まれる窒素酸化物を効率的に除去している。

【0038】本発明のように、NO₂が最大値となる値を基準値として印加電圧を設定するため、従来のプラズマ方式よりも、設定電圧を低くすることができ、消費するエネルギーを削減して、コストの低減を図ることが可能となる。

【0039】また、本発明の浄化方法は、低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、低温非平衡プラズマを生成した後の排ガスを還元剤溶液と反応させる湿式の工程の二段階の工程としているため、排ガス中から窒素酸化物を100%近く除去することが可能となり、従来方式と比較して、高い効率で窒素酸化物を除去できる。

【0040】本願第6請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成することによってガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下となるとともに、酸化生成されるNO₂が最大値となる値を基準値として、NO₂反応によって生成される副生成物が設定値以下となる任意の値を設定値として、印加電圧の設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる工程を備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、前記還元剤溶液を用いた湿式の工程の二段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法である。

【0041】このように、排ガス中のNOを所定値以下とし、酸化生成されたNO₂量が最大値となる値を基準値とし、反応中に生成される副生成物を所定値以下とする任意の値を印加電圧の設定値とすることにより、副生成物の生成を所定値以下に抑制して、排ガス中に含まれるNOを低電圧で効率的にNO₂に酸化し、その後、NO₂が最大限度含まれる排ガスと還元剤溶液を反応させる二段階の工程を用いることにより、前記還元剤溶液の作用によって、排ガス中に含まれる窒素酸化物を効率よく除去することが可能となる。

【0042】また、本発明の方法によれば、環境に影響のある除去の困難な副生成物の発生を抑制し、低コストで、且つ、効率的に排ガス中の窒素酸化物を除去することができる。

【0043】本願第7請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成することによって、ガス中のNOが酸化されてNO₂が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスに還元剤溶液を反応させる工程を備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記還元剤溶液を用いた工程が、組み合わせられた半乾式の一段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法である。

【0044】前記排ガスに低温非平衡プラズマを生成する工程に、還元剤溶液と反応させる工程を組み合わせる半乾式の一段階の工程とすると、工程数の削減により、効率的に排ガス中の窒素酸化物を除去し、大幅なコスト低減を図ることが可能となる。

【0045】本願第8請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成することによって、排ガス中のNOが酸化されてNO₂を生成し、前記NOが所定値以下とな

(7) 000-117049 (P2000-117049A)

るとともに、酸化生成される NO_2 が最大値となる値を基準値として、 NO_2 反応によって生成される副生成物が所定値以下となる任意の値を設定値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液に反応させる工程とを備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記還元剤溶液を用いた工程が組み合わされた半乾式の一段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法である。

【0046】このように、前記所定電圧を設定して低温非平衡プラズマを生成すると、排ガス中の窒素酸化物 NO は、全て NO_2 に酸化される。また、 NO_2 の反応がさらに促進して生成する N_2O 等の副生成物を抑制できる。そして、酸化された NO_2 を還元剤溶液と反応させることにより、排ガス中に含まれる窒素酸化物を容易に除去できる。

【0047】また、本発明は、従来のプラズマ法で用いられていた電圧よりも印加する電圧が低くなり、消費電圧を削減して、コスト低減を図ることができる。

【0048】本願第9請求項に記載された発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる湿式の工程を備えた窒素酸化物の浄化方法である。

【0049】このように、排ガスに低温非平衡プラズマを生成することによって、排ガス中の窒素酸化物を酸化し、その後、前記排ガスに還元剤溶液を反応させると、窒素酸化物を排ガスから容易に除去することが可能となる。また、本発明の方法によれば、従来法よりも、印加電圧を低減でき、消費エネルギーを削減して、コスト低減を図るとともに、また、副生成物の発生を抑制して、100%に近い高い効率で、排ガス中から窒素酸化物を除去することが可能となる。

【0050】本願第10請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスに還元剤溶液を反応させる工程とを備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程と、前記還元剤溶液を用いた湿式の工程の二段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法である。

【0051】このように、排ガスに低温非平衡プラズマの生成により、排ガス中に含まれる窒素酸化物を酸化し、その後の工程で、前記排ガスと還元剤溶液を反応させると、窒素酸化物を排ガスから容易に除去できる。

【0052】本発明の方法は、従来法よりも、低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を低くして、消費エネ

ギーを削減して、コスト低減を図ることができる。更に、副生成物の発生を制限して、従来の方法よりも、高い効率で、排ガス中から窒素酸化物を除去することが可能となる。

【0053】本願第11請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程とともに、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる工程を備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記還元剤溶液を用いた工程が組み合わされた半乾式の一段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法である。

【0054】このように、排ガスに低温非平衡プラズマを生成して、排ガス中に含まれる窒素酸化物を酸化し、その後、排ガスを還元剤溶液と反応させると、排ガス中の窒素酸化物を排ガスから容易に除去することが可能となる。

【0055】このように、低温非平衡プラズマを生成する工程と、排ガスと還元剤溶液を反応させる工程を組み合わせた半乾式の一段階の工程とすると、窒素酸化物の除去工程を減らし、処理数低減による処理工程の簡易化と、コスト低減を図ることが可能となる。

【0056】本願第12請求項に記載した発明は、前記請求項1乃至11いずれか記載の窒素酸化物の浄化方法である前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程において、電圧を印加して大気圧低温非平衡プラズマを生成する手段として、パルス放電方式、強誘電体ベレット充填放電方式、無声放電（バリア放電）、沿面放電、直流放電、又は、これらの結合による方式を用いる。

【0057】このように、低温非平衡プラズマを生成する手段として、パルス放電方式、強誘電体ベレット充填放電方式、無声放電（バリア放電）、沿面放電、直流放電、又は、これらの結合による方式を用いることができ、従来のように真空条件の整備等の複雑な工程を必要とせず、比較的簡易な工程で、大気圧で低温プラズマを発生させることが可能となる。

【0058】本願第13請求項に記載した発明は、前記請求項1乃至12いずれか記載の窒素酸化物の浄化方法において用いる還元剤は、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）及び/又は硫化ナトリウム（ Na_2S ）である。

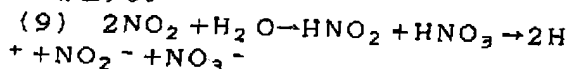
【0059】排ガス中に含まれる窒素酸化物は、 Na_2SO_3 及び/又は Na_2S 溶液と接触すると、 NO_2 が前記(7)式に示すように反応する。

【0060】また、亜硫酸ナトリウム溶液は、空気中の酸素とも、次式に示すように反応する。

(8) $1/2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
また、溶液中の NO_2 は、水とも反応し、次式(9)式に示すように、亜硝酸（ HNO_2 ）や硝酸（ HNO_3 ）となり、水中で、 NO_2^- イオンや NO_3^- イオンとな

(8) 000-117049 (P2000-117049A)

って存在する。



前記(9)式に示すように、 NO_2 は、水中で NO_2^- や NO_3^- に酸化されて残存する。前記硝酸や亜硝酸は、水酸化ナトリウムのような還元剤で容易に中和処理できるが、別途還元剤が必要となり、コスト的に高価なものとなるため、 Na_2SO_3 を還元剤に用いて最終生成物として、 N_2 となる方がより好ましい。

【0061】従って、湿式の還元剤として環境への影響が少なく、かつ、低コストの還元剤を用いて窒素酸化物を除去するためのコストの低減を図り、100%近い高い効率で、排ガス中の窒素酸化物の浄化が可能となる。

【0062】本発明の方法は、反応溶液中で、 NO_2^- イオン又は NO_3^- イオンのような副生成物となる量を低減し、排ガス中の NO_x を N_2 に還元して排ガス中から除去している。本願第14請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を浄化する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスを還元溶液と反応させる工程を備えた窒素酸化物の浄化方法である。

【0063】排ガス中に含まれる窒素酸化物、例えば、 NO_2 は、還元剤溶液と反応して、前記(7)式に示すように、無害な N_2 及び無害でありかつ水溶性の Na_2SO_4 となり、排ガス中から容易に窒素酸化物を除去することができる。

【0064】本願第15請求項に記載した発明は、前記請求項14記載の発明において、前記還元剤は、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)及び/又は硫化ナトリウム(Na_2S)を用いる。

【0065】このように、排ガス中の窒素酸化物を除去するため、亜硫酸ナトリウム及び/又は硫化ナトリウムを用いると、前記(8)式又は(9)式に示すように、排ガス中の窒素酸化物が水中で NO_2^- や NO_3^- とならず、水酸化ナトリウムのような還元剤を別途用いることなく、排ガス中から窒素酸化物を除去できる。

【0066】本願第16請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物(SO_x)を浄化する排ガスの浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスを還元剤溶液と反応させる工程を備えた窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物の浄化方法である。

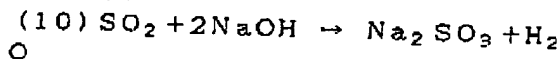
【0067】硫黄酸化物(SO_x)は、例えば、強力な還元剤として、水酸化ナトリウムを用いると、この還元剤溶液と反応して、亜硫酸ナトリウムを生じる。

【0068】この亜硫酸ナトリウムは、前記(7)式に示すように、排ガス中の窒素酸化物の還元剤として働くため、排ガス中から窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物(SO_x)を除去できる。

【0069】本願第17請求項に記載した発明は、前記請求項16記載の窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物の浄

化方法において、前記還元剤は、水酸化ナトリウム(NaOH)を用いる。

【0070】このように、還元剤溶液として水酸化ナトリウムを用いると、次式(10)式のように反応すると想定される。



ここで、 Na_2SO_3 は、前述のように排ガス中の窒素酸化物の還元剤となるため、排ガス中から、容易に窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物を除去でき、清浄化することが可能となる。

【0071】本願第18請求項に記載した発明は、前記請求項16記載の窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物の浄化方法において、前記還元剤は、水酸化ナトリウム(NaOH)並びに亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)及び/又は硫化ナトリウム(Na_2S)を用いる。

【0072】排ガス中の窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物を除去する場合、例えば、還元剤として、水酸化ナトリウムを用いると、水酸化ナトリウム(NaOH)は、硫黄酸化物(SO_2)と反応して、亜硫酸ナトリウムを生じ、この亜硫酸ナトリウムが排ガス中の窒素酸化物の還元剤として作用する。

【0073】排ガス中の窒素酸化物の量が多い場合、又は排ガス中の窒素酸化物の量が硫黄酸化物と比べて多い場合は、硫黄酸化物と還元剤溶液の反応によって生成する亜硫酸ナトリウム量が少なくなるため、排ガス中の窒素酸化物を除去するに足る還元剤が生成されない。

【0074】このため、還元剤として、水酸化ナトリウム溶液に亜硫酸ナトリウム及び/又は硫化ナトリウムを添加すると、排ガス中の窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物の反応に足る還元剤が供給され、効率よく、排ガス中から窒素酸化物及び/又は硫黄酸化物を除去できる。

【0075】本願第19請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化装置であって、前記浄化装置は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成するリアクタと、記排ガスを還元剤溶液と反応させるリアクタを備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式の処理と、前記還元剤溶液を用いた湿式の処理の二段階の処理手段を用いて、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化装置である。

【0076】このように、本発明の窒素酸化物浄化装置は、排ガスに低温非平衡プラズマを生成するリアクタと、排ガスと還元剤溶液を反応させるリアクタを備えることにより、第一のリアクタ内部で低温非平衡プラズマを生成して、排ガス中の窒素酸化物を酸化し、酸化された NO_2 を第二のリアクタ内で還元剤溶液と反応させて、効率よく排ガス中から窒素酸化物を除去する。

【0077】従来のプラズマ法のみを用いた場合は、印加電圧等のエネルギー消費量が多くなり、窒素酸化物の

(9) 000-117049 (P2000-117049A)

除去にかかるコストが高騰し、窒素酸化物除去はコスト高となっていたが、第一のリアクタを用いる乾式的手段と、第二のリアクタを用いる湿式の手段の二段階の手段を備えた装置を用いると、低温非平衡プラズマを発生させるリアクタに印加する電圧が低くなるため、低コストで、効率的に排ガス中の窒素酸化物を除去することができる。また、従来の一段階の方式による窒素酸化物除去で問題となっていた副生成物の発生も制限することができる。

【0078】また、本発明の方法によれば、従来のプラズマ法のみでは困難であった100%に近い高い効率で排ガス中の窒素酸化物の除去が可能となる。

【0079】本願第20請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化装置であって、前記浄化装置は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成するリアクタを有し、前記リアクタ内部に、大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる手段を備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する処理と、前記還元剤溶液を用いた処理を組み合わせた手段を用いた窒素酸化物の浄化装置である。

【0080】このように、リアクタに、低温非平衡プラズマ生成後の排ガスと、還元剤溶液を接触させる手段が備えられていると、排ガスに低温非平衡プラズマを生成する工程と還元剤溶液を反応させる工程の二段階の処理を一つの装置内で行うことができ、装置の低コスト化及び作業スペースを削減することが可能となる。

【0081】本願第21請求項に記載した発明は、排ガス中に含まれる窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物を除去する窒素酸化物及び硫黄酸化物の浄化装置であって、前記浄化装置は、排ガスを還元剤溶液と反応させるリアクタを備え、前記還元剤溶液を用いた湿式処理の処理手段を用いて、排ガス中の窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物を除去する窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物の浄化装置である。

【0082】このように、排ガスと還元剤溶液を接触するリアクタを備えていると、排ガス中の窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物は前記リアクタ内で、還元剤溶液と接触して反応し、前記(7)式又は(10)式で示すように無害化されて排ガス中から除去される。

【0083】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体例を図面に基づいて説明する。

【0084】まず、図1は、本発明の具体例に係り、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成するプラズマリアクタの構成を示す図である。また、図2は、本例に係る排ガスの浄化装置の概略構成図を示す。これらの図に基づいて、排ガスの浄化装置について説明する。

【0085】図1に示すように、本例のプラズマリアクタ3は、容器内部にペレット状の誘電材32を充填した

バリアタイプのバックドベッドリアクタであり、中央部にワイヤ状の放電線を備えている。この放電線に所定値に設定された電圧及び周波数のAC電流を印加することにより、常温常圧下でプラズマリアクタ3を通過する物質に低温非平衡プラズマを生成する装置である。

【0086】図1に示すように、プラズマリアクタ3は、密閉容器であるリアクタ本体31に所定のペレット状の誘電材32が収納されており、リアクタ本体31の内部中央に配設されたワイヤ状の中央電極38及びリアクタ外周に設けられたメッシュスクリーン状の外部電極39から構成されるプラズマ電極を設けている。

【0087】このリアクタ本体31は、パイプックス製の素材を用いて、直径20mm程度、長さ300mm程度の直管状に形成されており、上下の開閉部は、シリコン製の素材を用いたブッシュ35、36によって閉塞されている。

【0088】また、このリアクタ本体31には、排ガスの流出入口33、34が設けられており、この流出入口33、34は、他の機器と連結する連結部材とそれぞれ接続している。

【0089】ペレット状の誘電材32は、リアクタ本体31内の支持板40、41の支持板40、41の間に装着されている。この支持板40、41は、多孔を設けたテフロン等の素材を用いて形成されている。この支持板40、41を用いて、リアクタ本体31内に誘電体を保持している。

【0090】リアクタ本体31内に配設された中央電極38と、リアクタ本体31の外周に設けられた外部電極39は、それぞれ電源部9に電気的に接続されている。

【0091】前記中央電極38には、ステンレス・スチールワイヤーが用いられており、この中央電極38の下側は、リアクタ本体31内に設けられた支持板41の中心に接続され、その上端は、リアクタ本体31の上側開口を閉塞するブッシュ35の中央を貫通して、電源部9に電気的に接続されている。

【0092】また、外部電極39は、銅製のメッシュスクリーン状に形成されて、リアクタ本体31の外周を覆うように構成され、中央電極38と同様に電気的に電源部9に接続されている。

【0093】従って、電源部5から中央電極38に、例えば、60HzのAC電流(30kV、10mA)から電流及び電圧を印加すると、中央電極38と外部電極39の間に位置する誘電率の比較的低い誘電材32の間に常温常圧下において、低温非平衡プラズマ(電離気体)を発生させることができる。

【0094】尚、電極38、39に電圧を印加するAC電流は、前述した60Hzに限らず、条件に応じて、1Hz～100MHzで設定してもよい。

【0095】例えば、中央電極38及び外部電極39間に電圧を印加することにより、ペレット状の誘電材32

(10) 00-117049 (P2000-117049A)

間近傍は高電界となり、プラズマ励起された空気から活性酸素 O が生じ、反応性の高いラジカルとなっている。

【0096】本例のプラズマリアクタ3は、容器内部の高電界領域となっている誘電材32間に直接排ガス(試料ガス)を流通するので、排ガスのガス分子や気体分子は、加速された電子からエネルギーを与えられて電離され、反応性の高いラジカルとなって、ラジカル反応・イオン反応により、解離・分解し、連鎖的に前記(1)式乃至(6)式のように反応して分解反応が進んでいくものと考えられる。

【0097】次に、前述したプラズマリアクタ3を備えた排気ガスの浄化装置1について説明する。

【0098】図2は、排気ガスの浄化装置1を示す概略構成図である。

【0099】図2に示すように、本例の排気ガスの浄化装置1は、コンプレッサー2、試料ガスとなる窒素酸化物(NO)タンク4、流量調整バルブ5、前記プラズマリアクタ3の内部に還元剤溶液を備えたケミカルリアクタ6、及び分析装置7を備えている。前記各器機は、配管等の接続部材8で連結している。

【0100】コンプレッサー2は、空気フィルタ及び空気ドライヤ11と連結し、コンプレッサー2によって圧縮された空気は、前記空気フィルタによって浮遊粒子が除去され、また、ドライヤによって水分が除去される。

【0101】また、コンプレッサー2は、流量制御弁12を備え、取り込んだ空気の流量を調整している。同様に窒素酸化物タンク4も、流量制御弁13を備えている。

【0102】コンプレッサー2から取り込んだ空気と、窒素酸化物タンク4から流出した試料ガスは、前記流量制御弁12、13によって流量が制御され、流量調整バルブ5で所定濃度となるように混合された後、所定流量となるようにプラズマリアクタ3に流通する。

【0103】また、プラズマリアクタ3は、前述した内部電極38及び外部電極39に電圧を印加する電源10が備えられている。また、前記電極38、39を通じてプラズマリアクタ3に印加した電圧を測定するため、高電圧プローブ(ソニーテクトロニクス社製 P6015A)及びオシロスコープ(ソニーテクトロニクス社製 TD5380P)9を設け、これらを用いてプラズマリアクタ3に印加した電圧をPeak-to-peak電圧(V_{p-p})として測定している。

【0104】また、プラズマリアクタ3を通過した試料ガスの分析に用いる分析装置7として、試料ガス中の NO 及び NO_2 の濃度測定には、化学発光式 NO_x 分析計を用い、 CO 、 CO_2 、 N_2O 、 O_2 ガスの濃度測定には、赤外線分光分析計(IR:堀場製作所製 PG-235, VIA-50)を用いている。また、 NO_2^- や NO_3^- のイオンの測定には、イオンクロマトグラフ(Dionex 2001/sp)によって測定した。

【0105】次に前記浄化装置1を用いて行った実験結果について説明する。

【0106】図3に、リアクタ3内部に充填する各誘電材の電流、電圧特性を示す。

【0107】本例において、ガラス製ベレットを充填したプラズマリアクタ(GPR)及びチタン酸バリウム製のベレットを充填したプラズマリアクタ(FPR)の2種のプラズマリアクタを用いた。

【0108】GPRは、直径6mm程度のプラズマリアクタ内部に、誘電率の比較的低い($\epsilon=4$)ガラス製のベレットを充填したプラズマリアクタであり、また、FPRは、直径6mm程度のプラズマリアクタ内部に、誘電率の比較的高い($\epsilon>5,000$)チタン酸バリウム($BaTiO_3$)製のベレットを充填したプラズマリアクタである。

【0109】本例のバリエーションのプラズマリアクタ3は、60HzのAC電源(30kV、10mA)を用いたプラズマリアクタであり、常温常圧下でプラズマを生成することができる。なお、低温非平衡プラズマの発生が可能であれば、形式或は電源装置は、本例のプラズマリアクタ等の形状に限定する必要はない。

【0110】図3に示すように、GPRのスパーク電圧は、25kVであり、FPRのスパーク電圧は、22.5kVであった。なお、プラズマリアクタ3の消費電力は、壁プラグ電力の約27%であった。

【0111】次に、前記実験装置1を用いて実際に実験を行った結果について説明する。

<実験1>まず、ベースラインデータを得るために、乾燥空気中の窒素酸化物(NO 、 NO_2)の濃度を測定した。

【0112】図4は、プラズマリアクタ3にガラス製のベレットを充填したGPRを用いて、乾燥空気流量を変化させ、この流量変化に対するプラズマリアクタ3通過後の乾燥空気中の NO 濃度及び NO_2 濃度を測定した結果を示す図である。

【0113】本例においては、乾燥空気流量を、2.0L/min、4.0L/min、8.0L/minと変化させて NO 濃度及び NO_2 濃度を測定した。前記各流量における乾燥空気の滞留時間は、流量2.0L/minの場合に2.6秒、流量4.0L/minの場合に1.3秒、流量8.0L/minの場合に0.7秒であった。なお、前記滞留時間は、空隙率を考慮していない数値である。

【0114】図4に示すように、乾燥空気中の NO_2 濃度は、プラズマリアクタ3内部の滞留時間が長く、また、プラズマリアクタ3に印加する電圧が上昇するほどプラズマリアクタ3通過後の乾燥空気中の NO_2 濃度が高くなることが確認できる。

【0115】一方、 NO 濃度は、滞留時間の変化に拘らず、また、印加電圧を上昇させてもプラズマリアクタ3

(01) 00-117049 (P2000-117049A)

通過後の濃度が全て0 ppmであった。

【0116】このことから、NOはプラズマリアクタ3内部で、滞留時間にかかわらず、低電圧すなわち小電力で、全て酸化されていることが確認できる。

＜実験2＞次に、第2の実験例として、プラズマリアクタ3として、チタン酸バリウム製のペレットを充填したFPRを用いて、内部に所定の試料ガスを流通させ、プラズマリアクタ3通過後の試料ガス中のNO濃度、NO₂濃度、及び、前記NO濃度及びNO₂濃度の和であるNOx濃度を測定した結果を示す。本実験において、試料ガスとして、5%濃度の窒素ガスを、乾燥空気と混合して所定濃度としたものを用いた。また、本実験例の試料ガス流量は、2.0 L/min (プラズマリアクタ3内滞留時間2.6秒)に調整されている。

【0117】図5は、印加電圧を変化させた場合に、FPRを通過した試料ガス中のNO、NO₂及びNOxの濃度変化を示す図である。

【0118】図5に示すように、印加電圧が0 kVのとき、NOの初期濃度は、125 ppmであり、NO₂の初期濃度は、35 ppm、前記初期のNO濃度及び初期のNO₂濃度の和であるNOxは、160 ppmである。

【0119】印加電圧を上昇させて印加電圧が4.5 kVのとき、NO濃度は、初期濃度125 ppmから90 ppm程度に減少し、一方、NO₂濃度は、35 ppmから75 ppm程度に増加する。ここで、NO濃度及びNO₂濃度の和であるNOx濃度は、160 ppmのまま変化していない。従って、FPRに4.5 kVの電圧が印加されると、NOは、N₂Oや、HNO₃等の副生成物を発生することなく、前記(2)式に表される酸化反応により、全てNO₂に酸化されていることが確認できる。従って、リアクタ内部では、試料ガス中のNOは、前記(1)式のような還元作用が起こりにくく、前記(2)式で表される酸化反応により、全てNO₂に酸化されていることが確認できる。

【0120】次に、FPRに印加する電圧を上昇させて6.7 kVにすると、NO濃度は、初期濃度125 ppmから0 ppmとなる。一方、印加電圧6.7 kVのときのNO₂濃度は、初期濃度35 ppmから140 ppmに増加する。

【0121】また、前記NO濃度及びNO₂濃度の全体の和であるNOx濃度は、初期濃度160 ppmから140 ppmとなり、前記初期濃度と比較して20 ppm相当の二酸化窒素NO₂が、前記(3)式、(4)式及び(5)式に表される反応によって、他の窒素酸化物、N₂O、HNO₃(或は、NO₃⁻)に酸化・還元されていることが推測できる。

【0122】更に、FPRに印加する電圧を7.0 kV以上に上昇させると、NO濃度は、0 ppmを維持し、NO₂濃度及びNOx濃度は減少する。NOxは初期濃度

160 ppmから120 ppm程度にまで減少していることが確認できる。

【0123】ここで、初期濃度と比較して40 ppm程度のNOx濃度の減少していることから、一部のNO₂が前記(3)式に示すようにN₂Oに還元され、他のNO₂が、前記(4)式及び(5)式に示すように、HNO₃(或は、NO₃⁻)に酸化されていることが推測できる。また、他の一部のNO₂は、(6)式に示されるように、NOに還元され、更に、還元されたNOは、(2)式で示すように、再び、NO₂に酸化され、連鎖的に酸化・還元反応が繰り返されているものと考えられる。

【0124】従って、排ガス中の窒素酸化物を除去するためには、反応中に生じる副生成物が最小値近辺となるような条件を選ぶことが重要になってくる。

【0125】ここで、近年において、排ガスに低温非平衡プラズマを生成し、排ガス中に含まれる窒素酸化物を反応させると、この反応によって生じる副生成物うち、90%以上がHNO₃であり、残りの少量がN₂Oであるという報告がなされている(Fourth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation Sept. 1997, p57, 及び1997 I EER-IAS meeting, New Orleans Oct. 5-9, 1997, pp1937-1941)。

【0126】副生成物として生成されるHNO₃は反応性に富むため、処理が容易であり、浄化処理プロセスの簡易化の実現が推測される。

＜実験3＞次に、第3の実験例として、プラズマリアクタ3としてガラス製のペレットを充填したGPRを用いて、プラズマリアクタ3内部に所定の試料ガスを流通させ、プラズマリアクタ3通過後の試料ガス中のNO濃度、NO₂濃度、及び、前記NO濃度及びNO₂濃度の和であるNOx濃度を測定した結果を示す。

【0127】本実験において、前記第2の実験と同様に、試料ガスとして、5%濃度の窒素ガスを、乾燥空気と混合して所定濃度としたものを用いた。また、本実験例の試料ガス流量は、4.0 L/min (プラズマリアクタ3内滞留時間1.3秒)に調整されている。図6は、実験3の結果を示す図である。

【0128】図6に示すように、電圧を印加していないプラズマリアクタ(印加電圧0 kV)通過後の試料ガス中のNO初期濃度は、70 ppmであり、NO₂初期濃度は、5 ppmであり、前記NO初期濃度及びNO₂初期濃度の和であるNOx初期濃度は、75 ppmである。

【0129】電圧を印加していないプラズマリアクタ3通過後の試料ガスが、ケミカルリアクタ6を通過して還元剤溶液と反応すると、NOx濃度は68 ppmに減少する。

【0130】NOは、還元剤溶液、本実験の場合は、亜

(図2) 00-117049 (P2000-117049A)

硫酸ナトリウム溶液 (Na_2SO_3 溶液) とは、全く反応しない。一方、試料ガス中の NO_2 は、 Na_2SO_3 溶液と反応し、窒素 N_2 となり、排ガス中から窒素化合物が除去される。また、還元剤溶液である Na_2SO_3 溶液を Na_2SO_4 溶液に酸化する。ここで、酸化された Na_2SO_4 は水に溶解し、無害である。

【0131】すなわち、プラズマリアクタ3通過後の試料ガスを強力な還元剤溶液 (Na_2SO_3 溶液、 Na_2S 溶液等) と反応させることにより、試料ガス中の NO_2 が反応して、試料ガス中から NO_2 が除去される。

【0132】従って、前述のように、印加電圧0kVのプラズマリアクタ3及びケミカルリアクタ6を通過した試料ガス中の NO_x 濃度が減少しているのは、 NO が空気により自然酸化されて NO_2 となり、前記還元剤溶液と反応して NO_2 が除去されているためと推測できる。

【0133】次に、プラズマリアクタ3に印加する印加電圧を6.7kVに上昇させ、 NO 濃度を測定すると、初期濃度70ppmから55ppmに減少し、一方、 NO_2 濃度は、初期濃度5ppmから20ppmに増加する。 NO_x 濃度は、75ppm程度である。ここで、 NO_x 濃度が、初期濃度から変化していないため、初期濃度と比較して減少した NO は、全て NO_2 に酸化されていることが推測できる。

【0134】プラズマリアクタ3通過後、試料ガスがケミカルリアクタ6を通過すると、プラズマリアクタ通過後75ppmであった NO_x 濃度は、55ppmに減少する。従って、ケミカルリアクタ内で試料ガスが還元剤溶液と反応し、還元剤である Na_2SO_3 溶液の強力な還元作用により、排ガス中から約20ppm程度の窒素酸化物が除去されることが確認できる。

【0135】次に、プラズマリアクタ3に、GPRの最大加電圧である25kVの半分の電圧である13.5kVを印加する。このとき、 NO 濃度は、初期濃度55ppmから3ppm以下に減少する。一方、 NO_2 濃度は、初期濃度5ppmから38ppmに増加する。 NO_x 濃度は、38ppm程度となる。更に、前記試料ガスをケミカルリアクタ内部を通過させ、還元剤溶液と接触させると、 NO_x 濃度が2ppmまで減少する。すなわち、試料ガスを還元剤溶液と反応させると、窒素酸化物が試料ガス中から除去され、 Na_2SO_3 が酸化されて、水に溶解されやすく無害化された Na_2SO_4 のみが測定されることとなる。

【0136】本実験においては、 NO_x は、初期濃度75ppmから、電圧13.5kV加圧時に濃度38ppmまで減少するため、37ppm程度の NO_2 が副生成物として酸化・還元されていることとなる。また、この副生成物のうちほとんどが、前記文献の記載から、処理の簡単な HNO_3 となっていることが推測される。

【0137】従って、低温非平衡プラズマによって生成される NO_2 量が最大値となる印加電圧を基準値としてプ

ラズマリアクタ3に電圧を印加すれば、副生成物の生成量を最低限度に抑えて窒素酸化物を除去が可能であることが推測できる。

【0138】また、生成される NO_2 量が最大値となる印加電圧は、更に反応を進ませて NO_2 量を低減させる従来のプラズマ法よりも、低電圧であり、生成される NO_2 量が最大値となる印加電圧を基準値として、リアクタ3に印加する電圧を設定することにより、エネルギーコストが低減され、窒素酸化物除去のためのコスト低減を図ることが可能となる。

<実験4>次に、第4の実験例として、プラズマリアクタ3としてチタン酸バリウム製のペレットを充填したFPRを用いて、プラズマリアクタ3内部に所定の試料ガスを通流させ、プラズマリアクタ3通過後の試料ガス中の NO 濃度、 NO_2 濃度、及び、前記 NO 濃度と NO_2 濃度の和である NO_x 濃度を測定した結果を示す。

【0139】本実験において、前記第3の実験と同様に、試料ガスとして、5%濃度の窒素ガスを、乾燥空気と混合して所定濃度としたものを用いた。また、本実験例の試料ガス流量は、4.0L/min (プラズマリアクタ3内滞留時間1.3秒) に調整されている。図7は、実験4の結果を示す図である。

【0140】図7に示すように、電圧を印加していないプラズマリアクタ (印加電圧0kV) 通過後の試料ガス中の NO の初期濃度は、130ppmであり、 NO_2 の初期濃度は、22ppmであり、前記 NO の初期濃度及び NO_2 の初期濃度の和である NO_x の初期濃度は、152ppmである。

【0141】電圧を印加していないプラズマリアクタ3通過後の試料ガスがケミカルリアクタ6を通過すると、前記濃度の試料ガスが還元剤溶液と反応し、 NO_x 濃度は130ppm程度に減少する。

【0142】従って、22ppm程度の NO_2 がケミカルリアクタ6内で還元剤溶液と反応し、除去されている。

【0143】次に、プラズマリアクタ3に印加する印加電圧を6.7kVに上昇させ、窒素酸化物の濃度を測定すると、 NO は、初期濃度130ppmから30ppmに減少し、一方、 NO_2 は、初期濃度22ppmから125ppmに増加しており、 NO_x 濃度は変化していない。このため、 NO の減少分だけ NO_2 が増加していることを確認することができる。6.7kVの電圧が印加されたFPRを通過した試料ガスが、ケミカルリアクタ6内で還元剤溶液と反応すると、 NO_x 濃度は、 NO 濃度と一致する約30ppmの値を示すため、還元剤溶液との反応によって、 NO_2 のほぼ全てが除去されていることが確認できる。

【0144】次に、プラズマリアクタ3に印加する電圧を9.0kVに上昇させると、 NO 濃度は、0ppmとなり、 NO_2 濃度は、130ppmとなる。また、 NO

(組3)100-117049 (P2000-117049A)

x濃度は、NO濃度が0ppmであるため、NO₂濃度と同一の130ppmとなる。

【0145】従って、9.0kVの電圧が印加されて、低温非平衡プラズマが発生するFPR内部を試料ガスが通過すると、プラズマリアクタ内部の試料ガス中に含まれていたNOは、前記(1)式のような還元作用は起こりにくく、前記(2)式で表される酸化反応により全てNO₂に酸化されていることが確認できる。

【0146】更に、FPR通過後の試料ガスをケミカルリアクタ6内を通過させて還元剤溶液と反応させ、その後のNOx濃度を測定すると、NOx濃度は、0ppmとなる。

【0147】従って、FPR通過後の試料ガスが、還元剤溶液と反応することにより、試料ガス中のNO₂が全て除去されていることが確認できる。

【0148】また、NOxの初期濃度と、9.0kVの電圧が印加されたFPR通過後のNOx濃度と比較すると、NOx濃度が、25ppm程度減少していることから、約25ppm程度の副生成物が生成されていることが確認できる。

【0149】これらの結果から、所定電圧を印加することによってFPR間を通過する排ガスに低温非平衡プラズマを生成させると、低温非平衡プラズマにより生成される活性酸素及び活性窒素等の影響により、排ガス中に含まれる全てのNOが、前記(2)式にしたがってNO₂に酸化され、このNO₂を含む排ガスを還元剤溶液と反応させると、排ガス中のNO₂が全て除去されることがわかる。

【0150】このように、排ガス中に含まれるNOは、低温非平衡プラズマが生成されるプラズマリアクタ3内部を通過させることにより、NO₂に酸化され、更に、その排ガスを還元剤溶液と反応させることにより、酸化生成されたNO₂のほぼ100%が排ガス中から除去されることが確認できる。

【0151】また、NOの酸化に伴って生成される副生成物のほぼ90%が、処理しやすいHNO₃に酸化されるため、本実験例の窒素酸化物の浄化方法によれば、除去されにくいN₂Oは、2.5ppm程度の低濃度であることが確認できる。

【0152】従って、窒素酸化物中のNOが最大限NO₂に酸化される電圧を基準値としてプラズマリアクタ3に電圧を印加すると、排ガス中の窒素酸化物が酸化されて生成されるNO₂の量は最大値となり、一方、NO₂の反応が更に進んで副生成物が生成される量が最小値となるとなることがわかる。

【0153】従って、プラズマリアクタ3を通過する排ガス中のNO₂量が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定すると、副生成物を最小限に押さえ、その後の除去反応がしやすいように効率良く、排ガス中の窒素酸化物をNO₂に酸化できる。また、酸化生成され

るNO₂量が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定すると、従来のプラズマ法で排ガス中の窒素酸化物を除去する場合よりも、低電圧の印加電圧で済み、エネルギーコストを低減することができる。

【0154】また、図6に示す第3の実験例及び図7に示す第4の実験例の双方の結果を比較してみると、図7に示すチタン酸バリウム製のペレットを充填したFPRの方が、図6に示すガラス製のペレット状の誘電体を充填したGPRよりも低電圧(低電力)で、NOxを除去できることが確認できる。更に、反応後のNOxの減少量から、FPRの方が、GPRよりも副生成物の生成量が低いことが確認できる。

【0155】次に、他の具体例について説明する。
＜実験5＞次に第5の実験例は、試料ガス流量を2.0L/minとし、NOの初期濃度を200ppmとした。また、プラズマリアクタ3内部に充填する誘電材として、前述と同様にチタン酸バリウムの直径2mmのペレットを用いた。本例において、プラズマリアクタの有効長は、180mmである。

【0156】本実験においては、プラズマリアクタに設置する内部電極として、直径が1.5mmのものと、直径が5mmのものをを用い、双方の内部電極の比較を行った。

【0157】図8(a)に直径1.5mmの内部電極を備えたプラズマリアクタ3を用いて、各電圧を印加した後の試料ガス中の各成分の濃度を示す。図8(b)に直径5mmの内部電極を備えたプラズマリアクタを用いて、同様に試験を行った試料ガス中の各成分の濃度を示す。

【0158】図8(a)に示すように、直径1.5mmの内部電極を用いると、16kVの低電圧でNO₂が180ppm程度であり、排ガス全体のNOxの濃度も同様に180ppmとなる。一方、図8(b)に示すように、直径5mmの内部電極を用いると、16kVの低電圧でNO₂が150ppm程度となり、NOx濃度も150ppmとなる。

【0159】また、NO濃度は、直径1.5mm又は直径5mmの内部電極を用いた場合ともに、3ppm程度の低い値を示している。

【0160】従って、図8(a)及び(b)に示す結果から、直径5mmの内部電極を用いた場合よりも、直径1.5mmの細い内部電極を用いたほうが、NOからNO₂へ酸化する量が増大し、また、NOx量も減少していないことをから、N₂Oや他の副生成物を発生を抑制して、NOからNO₂へと酸化していることが確認できる。NOからNO₂へと酸化すると、プラズマリアクタ通過後、ケミカルリアクタ内で、NO₂が還元剤溶液と反応し、前記(7)式に示すように、無害なN₂及びNa₂SO₄へと変化して、試料ガス中から窒素酸化物が除去される。

(電4) 100-117049 (P2000-117049A)

【0161】以上の結果から、内部電極の直径としては、内部電極が小さい方が、NOからNO₂への交換が大きく、適していることが確認できる。

【0162】近年において、NO_xをプラズマを用いて分解すると、反応生成物の90%以上がHNO₃となることが確認されている。

【0163】今回の実験においても、50ppm程度のHNO₂及びHNO₃と、3ppm程度のN₂Oが発生していることが確認できる。

【0164】浄化装置通流後の排ガス中のHNO₂及びHNO₃の比をイオンクロマトグラフによって測定すると、14kVの電圧をプラズマリアクタに印加した場合は、NO₂⁻:NO₃⁻=1.77:1と、NO₂⁻の方が多い値を示し、16kVの電圧をプラズマリアクタに印加した場合は、NO₂⁻:NO₃⁻=1:1.77とその数値が逆転している。従って、印加電圧を上げると、NO₂⁻が更に酸化されてNO₃⁻となることが確認できた。

【0165】このようなHNO₂やHNO₃は、水酸化ナトリウム(NaOH)のような還元剤で容易に中和処理ができるが、このような還元剤を用いると浄化処理のコストが高騰するため、HNO₂やHNO₃の発生をできるだけ低減し、ケミカルリアクタ内で、プラズマリアクタで反応したNO₂がNa₂SO₃と接触し、N₂として排ガス中の窒化物を除去することが望ましい。

【0166】次に、誘電材(BaTiO₃)のペレットの直径を変化し、ペレット径の変化によって浄化される排ガス中の成分の変化を確認する実験を行った。

＜実験6＞本実験においては、プラズマリアクタに充填する誘電材(BaTiO₃)は、ペレット状とし、各ペレットの直径は、1mm、2mm又は3mmのものをを用いた。

【0167】また、本実験に用いるプラズマリアクタは、充填したペレットの有効長を50mmとし、外部電極の有効長も50mmのものをを用いた。

【0168】また、プラズマリアクタに通流する試料ガスの流量を2.0L/minとし、NOの初期濃度を100ppmとした。

【0169】前記各直径のペレット状の誘電材を用いたプラズマリアクタ通過後の試料ガス中の各成分の濃度を図9(a)、(b)及び(c)に示す。図9(a)は、直径1mmのペレットを用いた場合の結果であり、図9(b)は、直径2mmのペレットを用いた場合の結果であり、図9(c)は、直径3mmのペレットを用いた場合の結果を示す。本例においては、プラズマリアクタ通流後、ケミカルリアクタ通流前、すなわち、Na₂SO₃溶液と反応させない状態の試料ガス中の各成分の濃度を測定した。

【0170】図9(c)に示すように、印加電圧が16kVの低電圧を印加した場合、ペレットの直径が3mm

であると、窒素酸化物の全体量を示すNO_xは、ほとんど変化がなく、また、試料ガス中に含まれていたNOはほとんど全てがNO₂に酸化し、HNO₂、HNO₃、COやN₂Oのような副生成物は、発生していないことが確認できた。また、NOのほとんど全てがNO₂に酸化している。

【0171】一方、図9(a)及び図9(b)に示すように、直径が1mmのペレットを用いると、初期のNOのうち約半分程度しかNO₂に酸化しておらず、また、直径が2mmのペレットを用いると、初期のNOのうち、約3/5程度しかNO₂に酸化していなかった。

【0172】従って、直径3mm以上のペレットを用いると、試料ガス中に含まれていたNOほとんど全てをNO₂に酸化でき、このNO₂は、その後、ケミカルリアクタにおいて、Na₂SO₃と反応し、前記(7)式に示すようにN₂及びNa₂SO₄となるため、容易に試料ガス中から窒化物を浄化することができる。

【0173】また、本例においては、印加電圧が16kVのように低い値で浄化が可能であるので、浄化装置の運転条件としては、最も好適なソフトプラズマを生成する状態での運転が可能である。

【0174】ここで、ソフトプラズマを生成する状態とは、印加電圧を下げて、浄化対象ガスの滞留時間を増加する浄化装置の運転条件をいう。

【0175】従って、ソフトプラズマを生成する状態で運転が可能であると、印加する電圧が低いため、大幅なコスト低減を図ることが可能となる。

【0176】また、浄化装置の運転条件として最も好適なソフトプラズマを生成する状態で浄化装置の運転が可能であると、前述したようなNO₂が最大値となる値を基準値として、生成される副生成物が最小となる値を印加電圧として設定でき、排ガス中からNO_xを効果的に除去できる。

【0177】次に、前記プラズマリアクタを通過した試料ガスをケミカルリアクタに通過させた後、試料ガス中の各成分を前記分析装置を用いて測定した。

【0178】結果を図10に示す。

【0179】図10に示すように、前記プラズマリアクタ通流後の試料ガスをケミカルリアクタに通流し、ケミカルリアクタ内の還元剤溶液と前記(7)式又は(10)式に示すように反応し、無害なN₂や水溶性のNa₂SO₄となり、試料ガスから容易かつ100%近い高い除去効率で、窒素酸化物を除去する。

【0180】また、例えば、電圧を16kVにした状態ではほぼ0の値となるため、本例の浄化装置によれば、全電圧領域でNO₂を完全に除去で、また、有害の副生成物であるN₂O、CO等もほとんど完全に抑制できることが確認できた。

【0181】図10に示すように、試料ガスに低温非平衡プラズマを生成しない場合であっても、試料ガスに含

(45) 00-117049 (P2000-117049A)

まれる窒素酸化物が NO_2 である場合は、ケミカルリアクタにおいて、試料ガスと還元剤溶液を反応させて、試料ガス中の NO_2 を除去しやすい N_2 として、窒素酸化物を除去することができる。

【0182】さらに、排ガス中に有害な硫黄酸化物(SO_x)が含まれている場合、還元剤として水酸化ナトリウム(NaOH)を用いると、硫黄酸化物(例えば、 SO_2)は、前記還元剤と反応し、前記(10)式に示すように亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)を生じる。前述したように、この亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)は、前述のように窒素酸化物の還元剤として用いられるため、排ガス中の有害成分である NO_x 及び SO_x は除去される。

【0183】また、経済的にも本例の浄化方法又は浄化装置を用いると効果的にコスト低減を図ることができる。

【0184】例えば、バリアタイプ充填層プラズマリアクタ3を備えた浄化装置1を16kVで稼動した場合、消費電力は、1.44Wとなり、また、この場合の試料ガスの流量は、2.0L/minであることから、比消費電力は、43J/L、20W/cfm、58eV/molとなる。従って、1トンの NO_x を除去するためには、1,860ドル(0.05ドル/kW・hrで換算)となる。

【0185】一方、ケミカルリアクタとしては、1トンの NO_2 を処理するのに、440ドル/トン(Na_2SO_3 の価格は、0.48ドル/kg)必要である。

【0186】従って、プラズマリアクタ及びケミカルリアクタを備えた浄化装置を用いて、1トンの NO_x を除去するためのトータルコストで2,300ドルとなる。

【0187】前述したように図11は、 NO_x 濃度500ppm~1,000ppmである排ガス1トンから窒素酸化物を除去するために、従来における各処理方法がかかったコストを示す図である。

【0188】例えば、図11に示すように、従来のSCR法で前記濃度の排ガス中の窒素酸化物を、除去効率80%~85%程度で除去する場合にかかる年間コストは、前述のように、約12,000ドルであるから、本例の浄化方法及び/又は浄化装置によれば、従来方法のコストの約1/10以下となる。

【0189】また、本発明によれば、排ガス中の窒素酸化物を、ほぼ100%近くまで、高い効率で除去することができる。更に、副生成物を生成する割合も数ppm程度の少ない値に低減することができる。

【0190】なお、本実験例においては、電圧印加して排ガス中に低温非平衡プラズマを生成するプラズマリアクタと、排ガスと還元剤を接触させるケミカルリアクタを別装置として設置し、低温非平衡プラズマの生成による乾式の処理と、還元剤を用いた湿式の処理(ケミカルプロセス)の2段階の処理を行ったが、本実験例に限ら

ず、例えば、リアクタ内部に、還元剤と接触する手段を備えることにより、一段階の処理部内で、窒素酸化物除去処理を行うことが可能となり、窒素酸化物除去の効率化、システムの簡略化、及び、配置スペースの低減化等の効果を得ることが可能である。

【0191】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、排ガスに含まれる窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法において、前記浄化方法は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成して窒素酸化物を除去するものであって、前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中の NO が酸化されて NO_2 が最大値となる値を基準値として、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定する窒素酸化物の浄化方法である。

【0192】排ガスに低温非平衡プラズマを生成すると、低温非平衡プラズマの放電により、空気中に存在する活性酸素及び活性窒素によって、 NO_x の酸化・還元サイクルが影響を受けて、 NO 及び NO_2 が酸化・還元される。

【0193】本発明は、低温非平衡プラズマの生成によって、排ガス中の NO が NO_2 に酸化される場合に、 NO_2 量が最も大きくなる印加電圧を基準値として、低温非平衡プラズマを生成する印加電圧を設定し、排ガス中の NO を処理の容易な NO_2 へ酸化するとともに、更に NO_2 の反応が更に進んで副生成物となる量を抑制して、窒素酸化物中に含まれる NO を最大最近傍の NO_2 に酸化することが可能となる。

【0194】酸化された NO_2 は、還元剤溶液を用いて、排ガス中から比較的容易に除去されるため、排ガス中の窒素酸化物から生成される NO_2 量が最大値となる電圧を基準値として印加電圧を設定し、従来のプラズマ法による印加電圧よりも大幅な低電圧(又は、大幅な低電力)で、 NO を NO_2 に酸化できるので、エネルギー消費を削減して、コスト低減を図ることができる。

【0195】また、 NO_2 が最大値となる電圧を基準値として、印加電圧を設定するため、生成される副生成物の生成量を抑制することができ、除去の困難な副生成物の発生を抑制して、効率的な窒素酸化物の浄化方法を提供することが可能となる。

【0196】また、本発明は、大気圧低温非平衡プラズマを生成する電圧の設定として、前記大気圧低温非平衡プラズマの生成によってガス中の NO が酸化されて NO_2 を生成し、前記 NO が所定値以下となるとともに、酸化生成される NO_2 が最大値となる値を基準値とし、生成される副生成物が所定値以下となる任意の値を設定値としている。

【0197】このように、印加電圧を設定すると、前記所定値電圧を印加して排ガスに低温非平衡プラズマを生成し、活性酸素等によって、排ガス中の NO を酸化反応して、低温非平衡プラズマを生成した後の工程での処理

(416)00-117049 (P2000-117049A)

が容易である NO_2 量を最大値近傍となるように生成することができる。

【0198】本発明の方法によれば、 NO_2 の反応が更に進んで生成される副生成物の量が所定値以下となる値を基準値として設定するため、副生成物の発生を抑制して、後の工程で NO_2 を除去できる。

【0199】また、この方法では、 NO_2 生成量が最大値となる必要電圧を印加するため、従来のプラズマ法を用いた場合よりも印加電圧を低い値に設定し、消費エネルギーを削減して大幅なコストの低減を図ることができる。

【0200】また、本発明は、排ガス中の NO が酸化されて NO_2 が最大値となる値を基準値として、印加電圧を設定して大気圧低温非平衡プラズマを生成する工程と、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液に反応させる工程を備えている。

【0201】このように、前記所定の印加電圧を設定し、低温非平衡プラズマを生成する工程で、ガスに含まれる NO を NO_2 に酸化させた後、 NO_2 が含まれる排ガスを還元剤溶液と反応させる湿式の工程（還元剤を用いるケミカルプロセス）を用いて、排ガスに含まれる窒素酸化物を効率的に除去している。

【0202】従って、排ガスに低温非平衡プラズマを生成する乾式の工程のみならず、低温非平衡プラズマを生成した後の排ガスを還元剤と反応させる湿式の工程を用いると、環境への影響が少なく、かつ、低コストで、排ガス中の窒素酸化物の100%近い高い効率の除去が可能となる。

【0203】また、本発明は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成する所定の印加電圧を設定する乾式の工程と、排ガスに還元剤溶液を反応させる湿式の工程が、組み合わされた半乾式の一段階の工程によって、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化方法である。

【0204】前記排ガスに低温非平衡プラズマを生成する工程に、還元剤溶液と反応させる工程を組み合わせると、工程数の削減により、効率的に排ガス中の窒素酸化物を除去し、大幅にコストが低減される。

【0205】また、本発明において、電圧を印加して大気圧低温非平衡プラズマを生成する手段は、パルス放電方式、強誘電体ペレット充填放電方式、無声放電（バリア放電）、沿面放電、直流放電、又は、これらの結合による方式を用いている。

【0206】このように、低温非平衡プラズマを生成する手段として、パルス放電方式、強誘電体ペレット充填放電方式、無声放電（バリア放電）、沿面放電、直流放電、又は、これらの結合による方式を用いることができ、従来のように真空条件の整備等の複雑な工程を必要とせず、比較的簡易な工程で、大気圧で低温プラズマ

を発生させることが可能となる。

【0207】また、本発明に用いる還元剤は、亜硫酸ナトリウム（ Na_2SO_3 ）及び／又は硫化ナトリウム（ Na_2S ）である。

【0208】このように、亜硫酸ナトリウム及び／又は硫化ナトリウムを還元剤として用いると、副生成物を生成することなく、環境への影響が少なく、かつ、低コストの還元剤を用いて窒素酸化物を除去するためのコストの低減を図り、100%近い高い効率で、排ガス中の窒素酸化物の浄化が可能となる。

【0209】また、本発明は、排ガスを還元剤溶液と反応させる工程を備えた窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物の浄化方法である。

【0210】硫黄酸化物（ SO_x ）は、例えば、強力な還元剤として、水酸化ナトリウムを用いると、この還元剤溶液と反応して、亜硫酸ナトリウムを生じる。

【0211】この亜硫酸ナトリウムは、排ガス中の窒素酸化物の還元剤として働くため、排ガス中から窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物（ SO_x ）を除去できる。

【0212】硫黄酸化物と反応して生成された亜硫酸ナトリウムがそのまま、窒素酸化物の還元剤として働くため、浄化方法に用いるコストを低減できる。

【0213】また、前記水酸化ナトリウムに、亜硫酸ナトリウム及び／又は硫化ナトリウムを添加して還元剤とすることにより、排ガス中の窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物の反応に足る還元剤が供給され、効率よく、排ガス中から窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物を除去できる。

【0214】また、本発明は、排ガスに大気圧低温非平衡プラズマを生成するリアクタと、記排ガスを還元剤溶液と反応させるリアクタを備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する乾式処理と、前記還元剤溶液を用いた湿式処理の二段階の処理手段を用いて、排ガス中の窒素酸化物を除去する窒素酸化物の浄化装置である。

【0215】このように、本発明の窒素酸化物浄化装置は、排ガスに低温非平衡プラズマを生成するリアクタと、排ガスと還元剤溶液を接触させるリアクタを備えることにより、第一のリアクタ内部で低温非平衡プラズマを生成して、排ガス中の窒素酸化物を酸化し、酸化された NO_2 を第二のリアクタ内で還元剤溶液と反応させて、効率よく排ガス中から窒素酸化物を除去する。

【0216】また、前記リアクタ内部に、大気圧低温非平衡プラズマを生成した排ガスを還元剤溶液と反応させる手段を備え、前記大気圧低温非平衡プラズマを生成する処理と、前記還元剤溶液を用いた処理を組み合わせた手段を用いた窒素酸化物の浄化装置とすると、排ガスに低温非平衡プラズマを生成する工程と還元剤溶液を反応させる工程の二段階の処理を一つの装置内で行うことができ、装置の低コスト化及び作業スペースを削減することが可能となる。

(図7) 00-117049 (P2000-117049A)

【0217】また、浄化装置は、排ガスを還元剤溶液と反応させるリアクタを備えていると、前記還元剤溶液を用いた湿式処理の処理手段を用いて、排ガス中の窒素酸化物及び／又は硫化酸化物を還元剤溶液と反応させ、排ガス中から窒素酸化物及び／又は硫黄酸化物を効率よくできる。

【0218】このように、本発明によれば、従来よりも低電圧で効率よく、環境中の窒素酸化物を除去することができ、従来コストの約1/10に相当する大幅なコスト低減を図ることが可能となり、また、副反応生成物の発生を押さえて、従来よりも高い効率で、環境中の窒素酸化物の除去が可能となる。

【0219】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体例に係り、本実験に用いた充填バリア放電式のリアクタの概略構成を説明する縦断面図である。

【図2】本発明の具体例に係り、図1に示すプラズマリアクタ及びケミカルリアクタを備えた浄化装置の全体構成を示す概略構成図である。

【図3】本発明の具体例に係り、図1に示すリアクタに各ペレット材を充填し、各ペレット材充填時のリアクタの印加電圧と電流の関係を示す図である。

【図4】本発明の第1の実験例に係り、直径6mmのガラス製のペレットをプラズマリアクタに充填したGPRを用いて、乾燥空気を各通流速度でリアクタに通流し、各通流速度の電圧変化と試料ガス中のNO、NO₂濃度の変化を示す図である。

【図5】本発明の第2の実験例に係り、直径4mmのチタン酸バリウム製のペレットをプラズマリアクタに充填したFPRを用いて、試料ガスを4.0L/分の流量で、前記リアクタに通流し、前記リアクタに印加する電圧と、前記リアクタ通流後の試料ガス中のNO濃度、NO₂濃度及び前記NO濃度及びNO₂濃度の和を示すNOx濃度の変化を示す図である。

【図6】本発明の第3の実験例に係り、直径6mmのガラス製のペレットをプラズマリアクタに充填したGPRを用いて、試料ガスを4.0L/分の流量で、前記リアクタに通流し、前記リアクタに印加する電圧と、前記リアクタ通流後の試料ガス中のNO濃度、NO₂濃度、及び、ケミカルリアクタ通過後の印加電圧と試料ガス中のNOx濃度の変化を示す図である。

【図7】本発明の第4の実験例に係り、直径4mmのチタン酸バリウム製のペレットをプラズマリアクタに充填したFPRを用いて、試料ガスを4.0L/分の流量で、前記リアクタに通流し、前記リアクタに印加する電圧と、前記リアクタ通流後の試料ガス中のNO濃度、NO₂濃度、及び、ケミカルリアクタ通過後の印加電圧と

試料ガス中のNOx濃度の変化を示す図である。

【図8】本発明の第5の実験例に係り、(a)は、直径1.5mmの内部電極を用いたプラズマリアクタを通過した後の試料ガス中の各成分の濃度を測定した結果を示し、(b)は、直径5mmの内部電極を用いたプラズマリアクタを通過した後の試料ガス中の各成分の濃度を測定した結果を示す図である。

【図9】本発明の第6の実験例に係り、(a)は、直径1mmのBaTiO₃のペレットを充填したプラズマリアクタ、(b)は、直径2mmのBaTiO₃のペレットを充填したプラズマリアクタ、(c)は、直径3mmのBaTiO₃のペレットを充填したプラズマリアクタを用いて、各プラズマリアクタに2.0L/minの流量で通流した後の試料ガス中の各成分を測定した結果を示す図である。

【図10】本発明の第6の実験例に係り、試料ガスを流量2.0L/minでプラズマリアクタに通流した後、ケミカルリアクタに通流した試料ガス中の各成分の濃度を測定した結果を示す図である。

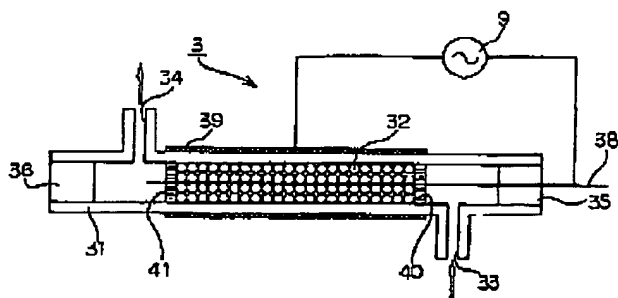
【図11】従来の方法及び本発明の方法における各窒素酸化物除去効率に対して、環境中の窒素酸化物1トンを除去するために年間かかった費用を示す図である。

【符号の説明】

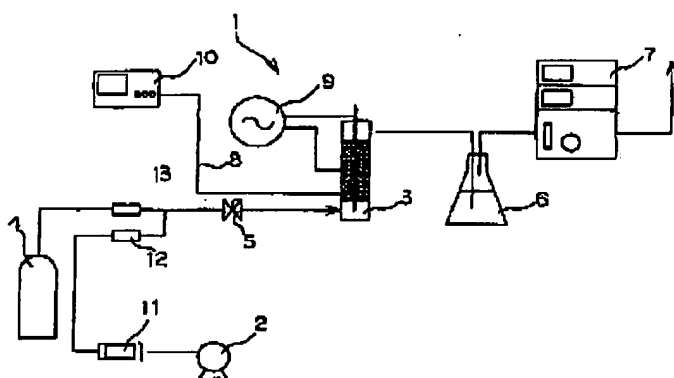
- 1 浄化装置
- 2 コンプレッサー
- 3 プラズマリアクタ
- 4 タンク
- 5 流量調整バルブ
- 6 ケミカルリアクタ
- 7 分析装置
- 8 接続部材
- 9 電源
- 10 高電圧プローブ及びオシロスコープ
- 11 空気ドライヤ
- 12 流量制御弁
- 13 流量制御弁
- 31 リアクタ本体
- 32 誘電材
- 33 流入部
- 34 流出部
- 35 ブッシュ
- 36 ブッシュ
- 37 円板
- 38 中央電極
- 39 外部電極
- 40 支持板
- 41 支持板

(8) 100-117049 (P2000-117049A)

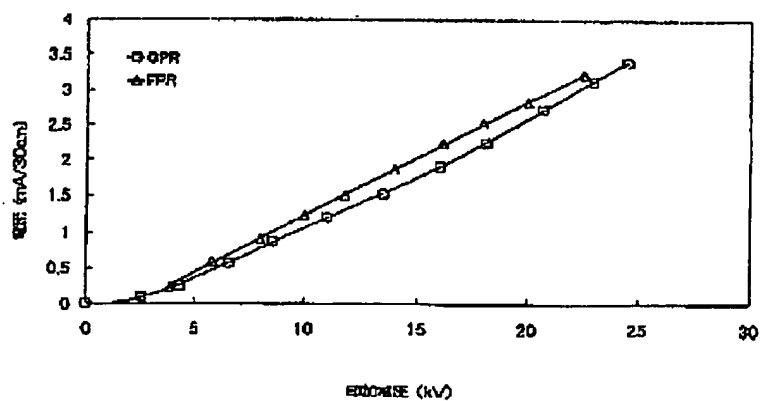
【図1】



【図2】

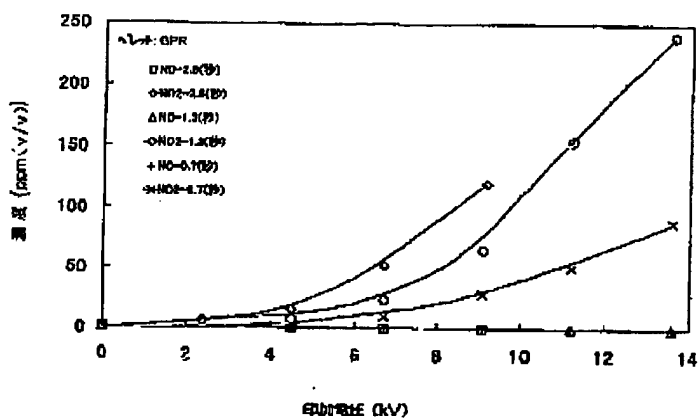


【図3】

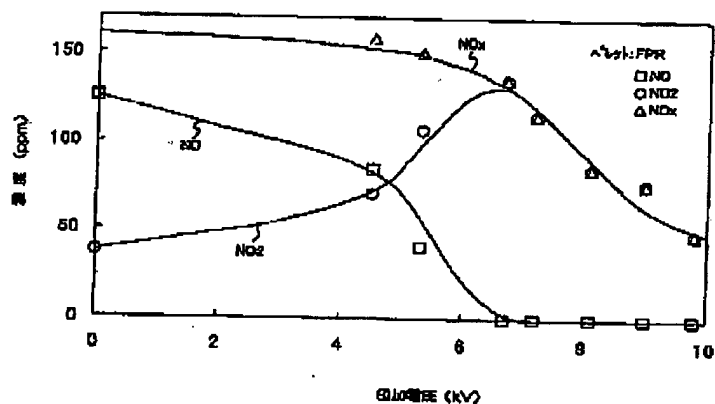


(註9) 00-117049 (P2000-117049A)

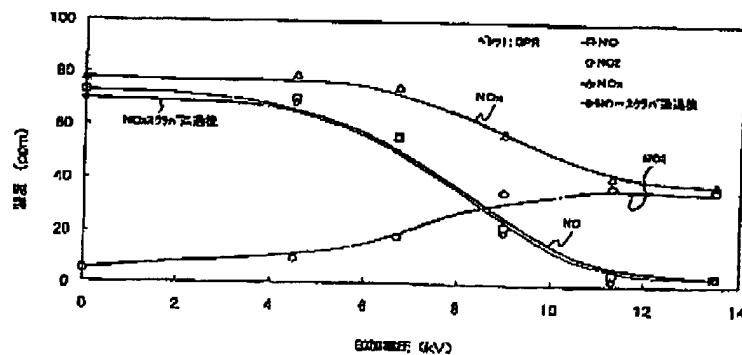
【圖4】



【圖5】

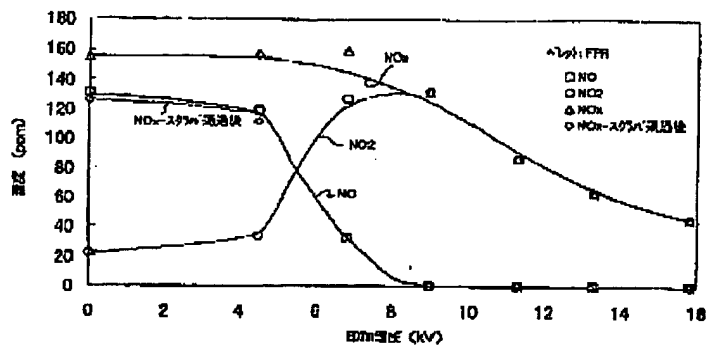


【圖6】

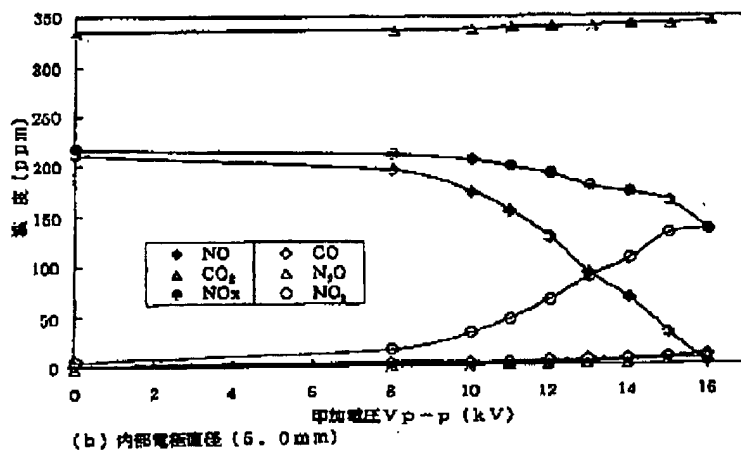
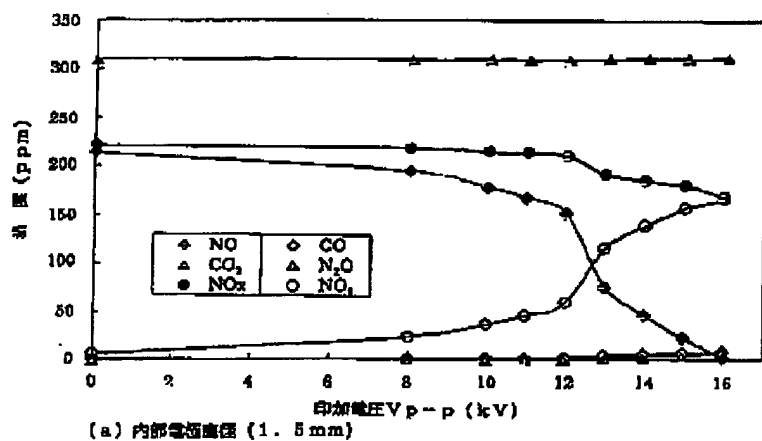


(20) 00-117049 (P2000-117049A)

【図7】

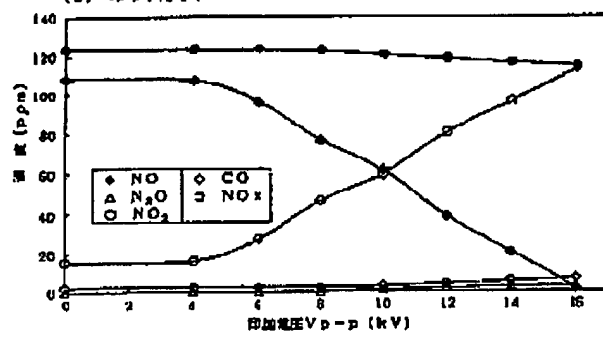
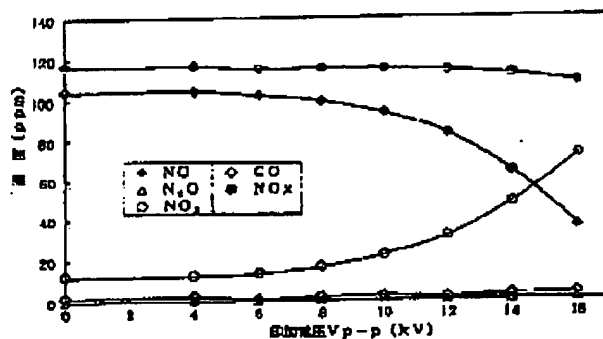
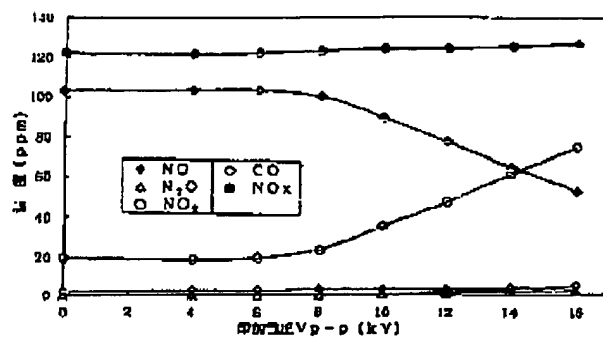


【図8】



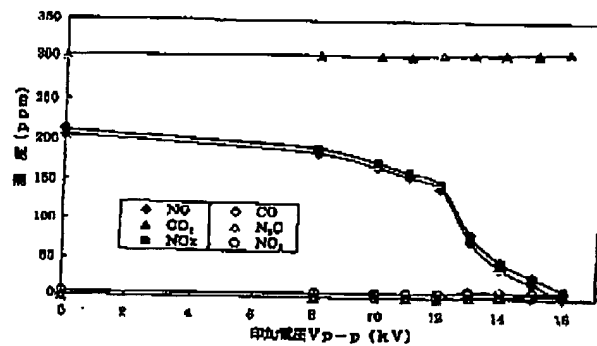
(21) 00-117049 (P2000-117049A)

【図9】

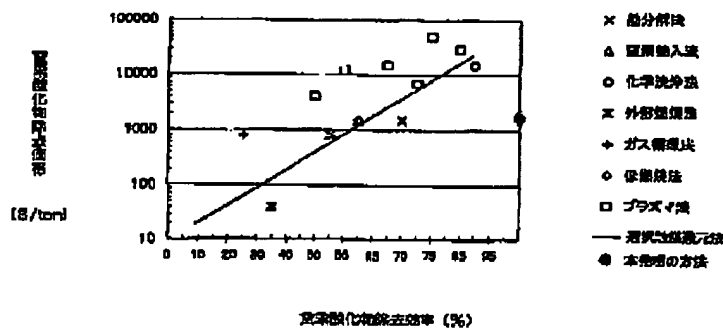


(22) 00-117049 (P2000-117049A)

【図10】



【図11】



フロントページの続き

(71)出願人 598107839
水野 彰
愛知県春日井市藤山台1丁目4番1号103
-503

(72)発明者 山本 俊昭
大阪府堺市大野芝町23番地府大宅舎4-106号
(72)発明者 楊 植禄
東京都港区浜松町2丁目7番15号
(72)発明者 水野 彰
愛知県春日井市藤山台1丁目4番1号103
-503